

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

H01C 7/12

H01B 1/08

H01B 1/16



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93103667.4

[45]授权公告日 1997 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1034370C

[22]申请日 93.3.27 [24]颁证日 96.12.20

[21]申请号 93103667.4

[30]优先权

[32]92.3.27 [33]JP[31]70759/92

[73]专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 小山一茂 武藤直树 胜又雅昭

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 刘立平

[56]参考文献

JP平3-178101A

JP昭54-162199

审查员 刘名华

权利要求书 2 页 说明书 84 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 氧化锌变阻器及其制造方法

[57]摘要

本发明涉及一种氧化锌变阻器及其制造方法，该变阻器具备以氧化锌为主要成分的变阻器元件及设置在该变阻器元件之上的至少二个电极，本发明由将一种至少含有选自氧化钴，氧化镁，氧化钇，氧化锑，氧化锰，氧化碲，氧化铜，氧化铈，氧化镨，氧化钕，氧化钐，氧化钆，氧化铈，氧化铈，氧化钆，氧化铈，氧化铈，氧化铈的金属氧化物的硼硅酸铅系列玻璃从烧成的变阻器元件的表面扩散至该变阻器元件内部，改善了电压非线性等特性。

权 利 要 求 书

1. 一种氧化锌变阻器, 其特征在于, 该变阻器具备以氧化锌为主要成分的变阻器元件及设置在该变阻器元件之上的至少二个电极, 一种硼硅酸铅系玻璃从已烧制的变阻器元件表面扩散于该变阻器元件内部, 该硼硅酸铅系玻璃含有氧化硼、氧化硅、氧化铅和至少一种选自氧化钴, 氧化镁, 氧化钇, 氧化铈, 氧化锰, 氧化碲, 氧化镧, 氧化铈, 氧化镨, 氧化钕, 氧化钐, 氧化铕, 氧化钆, 氧化铽, 氧化镱的金属氧化物;

然后再熔融该混合物后急冷而得; 在上述混合物中的氧化硼的含量换算成 B_2O_3 为 5.0—30.0% (重量), 氧化硅的含量换算成 SiO_2 为 5.0—30.0% (重量), 氧化铅的含量换算成 PbO 为 40.0—80.0% (重量); 氧化钴, 氧化镁, 氧化钇, 氧化铈, 氧化锰, 氧化碲, 氧化镧, 氧化铈, 氧化镨, 氧化钕, 氧化钐, 氧化铕, 氧化钆, 氧化铽, 氧化镱的含量换算成 Co_3O_4 , MgO , Y_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO_2 , TeO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 分别为 0.1—30% (重量)。

2. 一种如权利要求 1 所述的氧化锌变阻器, 其特征在于, 所述硼硅酸铅系玻璃含有氧化硼, 氧化硅, 氧化铅和至少一种选自氧化钴, 氧化镁, 氧化钇, 氧化铈, 氧化锰, 氧化碲, 氧化镧, 氧化铈, 氧化镨, 氧化钕, 氧化钐, 氧化铕, 氧化钆, 氧化铽, 氧化镱的第一种金属氧化物及选自氧化铝、氧化钡、氧化镓、氧化锗中的至少一种的第二种金属氧化物。

3. 一种如权利要求 2 所述的氧化锌变阻器, 其特征在于, 其中, 所述的第二种氧化物含有氧化铝换算成 Al_2O_3 、氧化钡换算成

In_2O_3 、氧化镓换算成 Ga_2O_3 、氧化锗换算成 GeO_2 为 1.0×10^{-4} — 1.0% (重量)。

4. 一种氧化锌变阻器的制造方法，其特征在于，该方法系在变阻器元件的表面涂敷以硼硅酸铅系玻璃后加热，使该硼酸铅系玻璃从已烧制的变阻器元件的表面扩散至变阻器元件内部，其后，在该变阻器元件上至少设置二个电极，所述的玻璃为含有至少一种选自氧化钴，氧化镁，氧化钇，氧化铈，氧化锰，氧化碲，氧化镧，氧化铈，氧化镨，氧化钕，氧化钐，氧化铕，氧化钆，氧化铈，氧化铈，氧化铈，氧化铈的金属氧化物的硼硅酸铅系玻璃。

5. 如权利要求 4 所述的氧化锌变阻器的制造方法，其特征在于，在硼硅酸铅系玻璃中以金属或氧化物的形式含有铝、铟、镓、锗的元素中的至少一种。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的氧化锌变阻器的制造方法，其特征在于，在将硼硅酸铅系玻璃涂敷于变阻器元件的表面之后，在该硼硅酸铅玻璃表面上以金属或氧化物的形式添加铝、铟、镓、锗中的至少一种。

7. 一种氧化锌变阻器的制造方法，其特征在于，将含有至少一种选自氧化钴，氧化镁，氧化钇，氧化铈，氧化锰，氧化碲，氧化镧，氧化铈，氧化镨，氧化钕，氧化钐，氧化铕，氧化钆，氧化铈，氧化铈，氧化铈的金属氧化物的硼硅酸铅系玻璃添加于电极用浆料中，接着，将该电极用浆料涂敷在已烧制的变阻器元件表面上之后，烧结形成电极。

8. 如权利要求 7 所述的氧化锌变阻器的制造方法，其特征在于，在已添加了硼硅酸铅系玻璃的电极用浆料中，再以金属或氧化物的形式添加铝、铟、镓、锗的元素中的至少一种。

说明书

氧化锌变阻器及其制造方法

本发明涉及一种用于从异常高电压下保护各种电子仪器的氧化锌变阻器及其制造方法。

近年来，民用仪器、工业机器的控制电路的高度集成化迅速发展。

由于用于这些控制电路的半导体电子部件当外加异常高的电压（电涌 Surge）时即被破坏，因此，研究其对策已不可缺少。作为这种对策，一般是使用变阻器，其中，因氧化锌变阻器具有优异的电压非线性和电涌吸收能力而广泛被用来保护各种电子仪器免于异常高电压的破坏。

以前众所周知，在以氧化锌为主成分的变阻器元件的表面，设置至少二个电极的氧化锌变阻器。另外，作为上述电极的材料，如特开昭 62-290104 号公报所公开的，其内容如下。

即，按重量比 5.0% 称取由 PbO 50.0—85.0%（重量）、 B_2O_3 10.0—30.0%（重量）、 SiO_2 5.0—25.0%（重量）组成的硼硅酸铅玻璃粉末，在丁基卡必醇中溶有乙基纤维素的漆料（重量比为 30.0%）中，与 Ag 粉（重量比为 65.0%）共同混合成银浆，作为氧化锌变阻器用电极材料。

然后，将此电极材料涂布于已烧制的变阻器元件表面，加热形成电极。

上述的氧化锌变阻器虽具有如上所述的电压非线性的优点，但由于近年来，人们对各种电子机器的节能化、效率化提出了要求，也进一步要求改善这种氧化锌变阻器的电压非线性。

本发明的目的即在于，与上述要求相适应，提供一种电压非线性得到进一步改善的氧化锌变阻器。

为达到此目的，本发明将一种硼硅酸铅系玻璃从烧制的变阻器元件的表面扩散至该变阻器元件内部。这种硼硅酸铅系玻璃至少包含一种选自氧化钴，氧化镁，氧化钇，氧化铈，氧化锰，氧化碲，氧化钼，氧化铈，氧化锆，氧化钕，氧化钐，氧化铕，氧化钆，氧化铽，氧化镱的金属氧化物。

按以上的结构，在构成变阻器元件的氧化锌粒子间的晶界上存在着一种构成硼硅酸铅系玻璃的元素，该硼硅酸铅系玻璃包含至少一种选自氧化钴，氧化镁，氧化钇，氧化铈，氧化锰，氧化碲，氧化钼，氧化铈，氧化锆，氧化钕，氧化钐，氧化铕，氧化钆，氧化铽，氧化镱的金属氧化物。

结果，位于氧化锌粒子间的晶界的电阻值增大，在达到其分变阻器电压之前，流于电极间的漏泄电流减少，作为结论，将得到改善了电压非线性的氧化锌变阻器。

图 1 为显示了本发明的氧化锌变阻器的一个实施例的正视图，图 2 为图 1 的截面图，图 3 为示于图 1 的氧化锌变阻器的变阻器元件的正视图。

下面，以附图说明本发明的一个实施例。

图 1、图 2 显示了本发明的一个实施例，其中，1 为圆盘形的变阻器元件，其直径为 13mm，厚 1.5mm。

如图 3 所示，在该变阻器元件 1 的二面上烧结有电极 2。

该电极 2 也为圆形，其直径作成 10mm，变阻器元件 1 的外周部分在整个圆周上突出于电极 2 的外周。

另外，引线 3 的上端用焊锡固定于各电极 2 上。

在此状态下，变阻器元件 1 部分的外圆周用环氧系列的绝缘树

脂 4 包覆，此时，如图 1 所示，只有引线 3 的下端被引出于绝缘树脂 4 的外部。

在本实施例中，电极 2 的材料具有其特征。即，在本实施例中，使用了在 Ag 浆料中混合了硼硅酸铅系的玻璃料的材料，下面对此作进一步详述。

首先，叙述玻璃料的调节。按下述表 1 中的组份比，称取定量的 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Co_3O_4 ，将这些原料在球磨机中混合的同时进行粉碎，然后，在铂钳锅中，在 1000°C — 1500°C 的温度条件下熔融，急冷，使之玻璃化。粗粉碎该玻璃后，再在球磨机中作微粉碎得到硼硅酸铅系玻璃料。此外，以同样方法制得由 PbO 70.0% (重量)、 B_2O_3 15.0% (重量)、 SiO_2 15.0% (重量) 组成的玻璃料，作为已有例子的硼硅酸铅玻璃料。如上所制的玻璃的转变温度 (T_g) 用热分析装置测得。

表 1

玻 璃 名 称	组份比(重量)%				T _g (℃)
	P b O	B ₂ O ₃	S i O ₂	C o ₃ O ₄	
A *	70	15	15	0	405
B	69.9	15	15	0.1	405
C	60	15	15	10	420
D	45	15	15	25	465
E	40	15	15	30	475
F *	35	15	15	35	490
G *	30	34.9	35	0.1	545
H	40	29.9	30	0.1	520
I *	89.9	5	5	0.1	315
J *	60	0	15	25	445
K	55	5	15	25	450
L	50	30	15	5	480
M *	40	40	15	5	500
N *	60	15	0	25	440
O	55	15	5	25	445
P	50	15	30	5	495
Q *	40	15	40	5	515

* 为对照研究例,不在本发明请求保护范围内。

接着,以重量比 5.0%称取该硼硅酸铅系玻璃料,如上所述,混合于 Ag 浆料(将 Ag 粉末(重量比为 65%)溶于在丁基卡必醇中溶有乙基纤维素的漆料(重量比为 30%))中,制成氧化锌变阻器用电极材料。

为了评价如上所制得的氧化锌变阻器用电极材料,准备好分别由氧化铋(Bi_2O_3)、氧化钴(Co_3O_4)、氧化锰(MnO_2)、氧化镍(NiO)、氧化钛(TiO_2)各 0.5%(摩尔),氧化锑(Sb_2O_3)、氧化铬(Cr_2O_3)各 0.1%(摩尔) Al_2O_3 0.005%(摩尔),其余为氧化锌(ZnO)组成的氧化锌变阻器烧结体(图 3 的变阻器元件 1,圆盘状,直径为 13mm,厚 1.5mm)。将氧化锌变阻器用电极材料掩模印刷于该烧结体的二面成直径 10mm 状,在 800℃下烧结 10 分钟,形成图 3 所示的电极 2。接着,焊接如图 2 所示的引线 3 之后,对其外周包覆以绝缘树脂 4 得到试样。另外,在烧结体(变阻器元件 1)的表面上涂布以上述电极材料后加热,则在此电极材料中的、含有氧化钴的硼硅酸铅系玻璃渗入变阻器元件 1 中,可以发挥如后所述的效果。

如此所得的试样的电压比($V_{1\text{mA}}/V_{10\mu\text{A}}$ 表示电压非线性),抗冲击电流特性,及高温负载寿命特性示于表 2。电压比(电压非线性)由使用直流恒流电源测量而得。另外,抗冲击电流特性由将标准波形 8/20 μS ,峰值 2500A 的脉冲电流二次施加于同一方向上,测量变阻器电压($V_{1\text{mA}}$)的变化率而得,其值最好小于已有例子 A。再有,高温负载寿命在环境温度 125℃,在引线端子 3 间补加试样的变阻器电压的 90% 直流电压,测定 1000 小时后的变阻器电压($V_{1\text{mA}}$)的变化率而得,其值最好小于已有例子 A。试样数为每批 10 个。

又,上述电压比($V_{1\text{mA}}/V_{10\mu\text{A}}$)显示了电压非线性,该电压比小于已有例子 A,达到变阻器电压时的漏泄电流也比已有的例子要少。即,所谓 $V_{1\text{mA}}$ 表示了 1mA 的电流流过电极 2 间的电压(变阻器电压), $V_{10\mu\text{A}}$ 同样表示 10 μA 的电流流过电极 2 间的电压, $V_{10\mu\text{A}}$ 的值越小,从低电压的漏泄电流也越多,这是不理想的状态。

表 2

试样 No	玻 璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$		高温负载寿命特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
			与电流同向	与电流逆向	与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.83	-22.3	-28.9	-3.9	-10.8
2	B	1.52	-10.9	-18.0	+1.5	-2.9
3	C	1.36	-9.7	-14.5	+1.4	+0.9
4	D	1.28	-5.9	-8.3	+2.0	+1.1
5	E	1.32	-8.8	-11.9	+2.1	+1.1
6	F *	1.71	-16.7	-21.7	+1.2	-1.7
7	G *	1.51	-16.2	-23.5	+1.3	-2.4
8	H	1.46	-12.8	-17.3	+2.2	+0.3
9	I *	1.38	-25.5	-36.9	-10.5	-20.8
10	J *	1.30	-20.4	-26.0	+0.8	-2.8
11	K	1.32	-10.2	-16.4	+1.7	+0.1
12	L	1.39	-11.5	-19.1	+1.8	+0.2
13	M *	1.36	-18.4	-26.3	+1.9	-0.2
14	N *	1.32	-21.0	-27.8	+1.1	-3.7
15	O	1.34	-11.3	-17.2	+1.8	+0.4
16	P	1.36	-10.1	-18.2	+1.0	+0.2
17	Q *	1.45	-20.5	-28.4	+0.9	+0.1

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 1 及表 2 来考察氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃料的 Co_3O_4 含量对电压比(电压非线性)、抗冲击电流特性及高温负载寿命特性的影响。与不含 Co_3O_4 的已有例子(表 1 中的玻璃名称 A)比较起来, Co_3O_4 含量为 0.01%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)提高,但是,如果 Co_3O_4 的含量大于 30.0%(重量)时,则电压非线性,抗冲击电流特性恶化。因此,在氧化锌变阻器用电极材料的硼硅酸铅系玻璃里,至少含有 0.1—30.0%(重量)的 Co_3O_4 的组成系列是一必要条件。

另一方面,由于抗冲击电流特性、高温负载寿命特性除了 Co_3O_4 之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 含量的影响,因此有必要考虑这些材料的组份。这样,根据表 1 及表 2,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中含有的硼硅酸铅系玻璃的成分对抗冲击电流特性及高温负载寿命特性的影响。 PbO 含量小于 40.0%(重量)的组成系列玻璃,其转化温度(表 1 中的 T_g)高,玻璃流动性过小,焊锡润湿性变坏。而且, PbO 含量大于 80.0%(重量)的组成系列的玻璃,其转化温度低,玻璃流动性过大,因而,作为电极 2,其与变阻器元件 1 的粘接强度也降低,可靠性差。 B_2O_3 的含量小于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性严重恶化。还有,在 B_2O_3 含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性也差。在 SiO_2 的含量低于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性差。而且 SiO_2 的含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性恶化。

由以上的结果可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以 PbO 40.0—80.0%(重量), B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量), Co_3O_4 0.1—30.0%(重量)的范围为最合适。

再者,可以确知,在本实施例中,作为硼硅酸铅系玻璃原料,氧化铅、氧化硼、氧化硅、氧化钴分别使用了 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Co_3O_4 ,但使用其它形式的氧化物也可获得同样的特性。另外,在本

实施例中，是以氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃的含量为 5.0%(重量)的情况下作了说明，但其含量如在 1.0—30.0%(重量)范围内的话，本发明的效果也不产生变化。本发明进一步使用由 ZnO_2 、 Sb_2O_3 、 Co_3O_4 、 Al_2O_3 组成的系列的氧化锌变阻器作为评价用的烧结的变阻器元件 1，但含 Pr_6O_{11} 、 CuO 、 BaO 、 MgO 、 K_2O 、 SiO_2 等的氧化锌变阻器也适用作本发明的氧化锌变阻器用电极材料，其效果不变。

实施例 2

下面，就本发明的第 2 实施例作一详细说明。

首先，就添加于氧化锌变阻器用电极材料中的玻璃料的调整作一叙述。按下表 3 的组份比，定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 MgO ，将其在球磨机中混合同时进行粉碎，然后，在 1000°C — 1500°C 的温度条件下，在铂坩埚熔融，急冷使之玻璃化。将此玻璃粗粉碎后，以球磨机作微粉碎，得到硼硅酸铅系玻璃料。另外，以同样方法制得由 PbO 70.0%(重量)、 B_2O_3 15.0%(重量)、 SiO_2 15.0%(重量)组成的玻璃粉末，作为已有例子的硼硅酸铅玻璃。如上所制的玻璃的转化温度(T_g)示于表 3。此处，转化温度(T_g)用热分析装置测得。

表 3

玻 璃 名 称	组份比(重量%)				T _g (℃)
	P b O	B ₂ O ₃	S i O ₂	M g O	
A *	70	15	15	0	405
B	69.9	15	15	0.1	405
C	60	15	15	10	420
D	50	15	15	20	410
E	40	15	15	30	420
F *	40	10	10	40	410
G *	30	34.9	35	0.1	545
H	40	29.9	30	0.1	520
I *	89.9	5	5	0.1	315
J *	65	0	15	20	390
K	60	5	15	20	395
L	50	30	15	5	470
M *	40	40	15	5	490
N *	65	15	0	20	410
O	60	15	5	20	415
P	50	15	30	5	490
Q *	40	15	40	5	510

* 为对照研究例,不在本发明请求保护范围内。

接着,定量(以重量比 5.0%)称取该硼硅酸铅系玻璃料,如前所述,混合于 Ag 浆料(将 Ag 粉末(以重量比 65.0%)溶于在丁基卡必醇中溶有乙基纤维素的漆料(重量比 30.0%)中)制得氧化锌变阻器用电极材料。

为了评价如上所制得的氧化锌变阻器用电极材料,准备好分别由氧化铋(Bi_2O_3)、氧化钴(Co_3O_4)、氧化锰(MnO_2)、氧化镍(NiO)、氧化钛(TiO_2)各 0.5%(摩尔),氧化锑(Sb_2O_3)、氧化铬(Cr_2O_3)各 0.1%(摩尔), Al_2O_3 0.005%(摩尔),其余为氧化锌(ZnO)组成的氧化锌变阻器烧结体(变阻器元件 1,圆盘状,直径为 13mm,厚 1.5mm)。将氧化锌变阻器用电极材料掩模印刷于该烧结体的二面成直径 10mm 状,在 800°C 下烧结 10 分钟,形成电极 2,接着,焊接引线 3 之后,对其以绝缘树脂 4 包覆得到试样。

如此所得的试样的电压比($V_{1m}/V_{10\mu A}$)和限制电压比(V_{5A}/V_{1mA})及抗冲击电流特性示于表 4。这里,电压比和限制电压比用直流恒流电源测得。另外,抗冲击电流特性由将标准波形 8/20 μS 、峰值 2500A 的脉冲电流二次施加于同一方向上,测量变阻器电压(V_{1mA})的变化率而得,试样数为每批 10 个。

表 4

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{5A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.83	1.93	-22.3	-28.9
2	B	1.50	1.77	-11.2	-18.3
3	C	1.32	1.66	-9.6	-15.4
4	D	1.24	1.51	-5.3	-7.8
5	E	1.35	1.71	-7.4	-11.7
6	F *	1.56	1.85	-16.6	-21.8
7	G *	1.51	1.76	-17.8	-24.1
8	H	1.45	1.74	-11.4	-18.4
9	I *	1.39	1.88	-26.4	-33.8
10	J *	1.31	1.59	-20.7	-25.1
11	K	1.30	1.56	-10.3	-15.8
12	L	1.37	1.66	-11.4	-18.7
13	M *	1.39	1.68	-19.6	-26.8
14	N *	1.28	1.59	-17.1	-25.8
15	O	1.31	1.58	-11.0	-16.4
16	P	1.38	1.65	-10.8	-17.9
17	Q *	1.43	1.66	-21.4	-29.7

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 3 及表 4,考察氧化锌变阻器用电极材料中的,含于硼硅酸铅系玻璃料中的 MgO 的含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。与不含 MgO 的已有例子中的硼硅酸铅系玻璃比较,含 MgO 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)提高,但是,如果 MgO 的含量大于 30.0%(重量),则限制电压比特性、抗冲击电流特性恶化。因此,在氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃中,至少含有 0.1—30.0%(重量)的 MgO 的组成系列是一必要条件。

另一方面,由于限制电压比特性(V_{5A}/V_{1mA})、抗冲击电流特性、除了 MgO 含量之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 含量的影响,因此有必要考虑这些材料的组成。这样,根据表 3 及表 4,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中含有的硼硅酸铅系玻璃的成分对限制电压比特性和抗冲击电流特性的影响。 PbO 含量小于 40.0%(重量)的组成系列玻璃,其转化温度高,玻璃流动性过小,焊锡润湿性差。另外, PbO 含量大于 80.0%(重量)的组成系列的玻璃,其转化温度低,玻璃流动性过大,因而,作为电极粘接强度也降低,可靠性差。 B_2O_3 的含量小于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性严重恶化。还有,在 B_2O_3 含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性也差。在 SiO_2 的含量低于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性差。而且 SiO_2 的含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性恶化。

由以上的结果可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以 PbO 40.0—80.0%(重量), B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量), MgO 0.1—30.0%(重量)的范围为最合适。

再者,可以确知,在本实施例中,作为硼硅酸铅系玻璃原料,氧化铅、氧化硼、氧化硅、氧化镁分别使用了 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 MgO ,但以其它形式的氧化物的形式使用也可获得同样的特性。另外,在

本实施例中，是以氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃的含量为 5.0%(重量)的情况下作了说明，但其含量如在 1.0—30.0%(重量)范围内的话，本发明的效果也不产生变化。本发明进一步使用由 ZnO_2 、 Bi_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 NiO 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 组成的系列的氧化锌变阻器作为评价用的烧结体，但含 Pr_6O_{11} 、 CaO 、 BaO 、 MgO 、 K_2O 、 SiO_2 等的氧化锌变阻器也适用作本发明的氧化锌变阻器用电极材料，其效果也不变。

实施例 3

下面，就本发明的第 3 实施例作一详细说明。

首先，就添加于氧化锌变阻器用电极材料中的玻璃料的调整作一叙述。从下表 5 的组份表，定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 MnO_2 ，将其在球磨机中混合同时进行粉碎，然后，在 1000°C — 1500°C 的温度条件下，在铂坩埚熔融，急冷使之玻璃化。将此玻璃粗粉碎后，以球磨机作微粉碎，得到硼硅酸铅系玻璃料。另外，以同样方法制得由 PbO 70.0%(重量)、 B_2O_3 15.0%(重量)、 SiO_2 15.0%(重量)组成的玻璃粉末，作为已有例子的硼硅酸铅玻璃。如上所制的玻璃的转化温度(T_g)示于表 5。此处，转化温度(T_g)用热分析装置测得。

接着，以重量比 5.0%称取该硼硅酸铅系玻璃料，如上所述，混合于 Ag 浆料(将 Ag 粉末(重量比为 65%)溶于在丁基卡必醇中溶有乙基纤维素的漆料(重量比为 30%))中，制成氧化锌变阻器用电极材料。

表 5

玻璃名称	组份比(重量%)				T _g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	
A*	70	15	15	0	405
B	69.9	15	15	0.1	405
C	60	15	15	10	430
D	45	15	15	25	480
E	40	15	15	30	495
F*	35	15	15	35	530
G*	30	34.9	35	0.1	545
H	40	29.9	30	0.1	520
I*	89.9	5	5	0.1	315
J*	60	0	15	25	460
K	55	5	15	25	465
L	50	30	15	5	480
M*	40	40	15	5	495
N*	60	15	0	25	455
O	55	15	5	25	465
P	50	15	30	5	515
Q*	40	15	40	5	525

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 6

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$		高温负载寿命特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
			与电流同向	与电流逆向	与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	-18.4	-27.5	-3.9	-8.8
2	B	1.13	-14.5	-25.3	+1.3	-3.1
3	C	1.06	-9.4	-15.5	+1.4	+0.5
4	D	1.09	-4.3	-7.3	+2.0	+1.6
5	E	1.12	-12.3	-15.9	+2.2	+1.8
6	F *	1.24	-20.5	-24.7	+1.2	-2.7
7	G *	1.10	-22.4	-28.3	+1.1	-2.8
8	H	1.12	-15.9	-26.4	+1.0	+0.3
9	I *	1.34	-38.6	-49.7	-5.5	-9.8
10	J *	1.25	-20.4	-26.0	-1.8	-3.8
11	K	1.17	-9.2	-16.1	+1.0	+0.2
12	L	1.10	-10.5	-19.2	+1.8	-0.1
13	M *	1.13	-22.3	-38.7	+1.7	-1.2
14	N *	1.12	-21.0	-27.9	+1.3	-3.7
15	O	1.13	-10.3	-17.1	+1.5	+0.6
16	P	1.15	-9.8	-18.2	+2.0	+0.7
17	Q *	1.16	-22.5	-33.4	+1.9	+0.3

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

为了评价如上所制得的氧化锌变阻器用电极材料,准备好分别由氧化铋(Bi_2O_3)、氧化钴(Co_3O_4)、氧化锰(MnO_2)、氧化镍(NiO)、氧化锑(Sb_2O_3)、氧化铬(Cr_2O_3)各 0.5%(摩尔) Al_2O_3 0.005%(摩尔),其余为氧化锌(ZnO)组成的氧化锌变阻器烧结体(变阻器元件 1,圆盘状,直径为 13mm,厚 1.5mm)。将氧化锌变阻器用电极材料掩模印刷于该烧结体的二面涂复成直径 10mm 状,在 800℃下烧结 10 分钟,形成图 3 所示的电极 2,接着,焊接引线 3 之后,对其包覆以绝缘树脂 4 得到试样。另外,在烧结体(变阻器元件 1)的表面上涂布以上述电极材料后加热,则在此电极材料中的、含有氧化钴的硼硅酸铅系玻璃渗入变阻器元件 1 中,可以发挥如后所述的效果。

如此所得的试样的电压比($V_{1\text{mA}}/V_{10\mu\text{A}}$)、抗冲击电流特性,及高温负载寿命特性列于表 6。电压比(电压非线性)使用直流恒流电源测量。另外,抗冲击电流特性由将标准波形 8/20 μS ,峰值 5000A 的脉冲电流二次施加于同一方向上,测量变阻器电压($V_{1\text{mA}}$)的变化率而得,高温负载寿命在环境温度 125℃,带电率 90%(DC)的条件下,测量 1000 小时后的变阻器电压($V_{1\text{mA}}$)的变化率而得,另外,试样数每批为 10 个。

首先,从表 5 及表 6 来考察氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅玻璃料的 MnO_2 含量对电压非线性的影响。在 MnO_2 的含量为 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压非线性得到提高。但是,如果 MnO_2 的含量大于 30.0%(重量)时,由电压非线性,抗冲击电流特性恶化。因此,在氧化锌变阻器用电极材料的硼硅酸铅系玻璃里,至少含有 0.1—30.0%(重量)的 MnO_2 的组成系列是一必要条件。

另一方面,由于抗冲击电流特性、高温负载寿命特性除了 MnO_2 之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 含量的影响,因此有必要考虑这些材料的组份。

下面,根据表 5 及表 6,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中含

有的硼硅酸铅系玻璃的成分对抗冲击电流特性及高温负载寿命特性的影响。 PbO 含量小于 40.0%(重量)的组成系列玻璃,其转化温度 T_g 高,玻璃流动性过小,焊锡润湿性变坏。另外, PbO 含量大于 80.0%(重量)的组成系列的玻璃,其转化温度低,玻璃流动性过大,因而,其电极粘接强度也降低,可靠性差。 B_2O_3 的含量小于 5.0%(重量)的组成系列中,高温负载寿命特性发生很大的恶化。还有,在 B_2O_3 含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性恶化。在 SiO_2 的含量低于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性也差。另外,在 SiO_2 的含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性恶化。

由以上的结果可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以 PbO 40.0—80.0%(重量), B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量), MnO_2 0.1—30.0%(重量)的范围为最合适。

再者,可以确知,在本实施例中,作为硼硅酸铅系玻璃原料,氧化铅、氧化硼、氧化硅、氧化锰分别使用了 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 MnO_2 的形式,但以其它形式的氧化物使用也可获得同样的特性。另外,在本实施例中,是以氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃的含量为 5.0%(重量)的情况下作了说明,但其含量如在 1.0—30.0%(重量)范围内的话,本发明的效果也不产生变化。本发明进一步使用由 ZnO_2 、 Bi_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 NiO 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 组成的系列的氧化锌变阻器作为评价用的烧结体(变阻器元件 1),但含 Pr_6O_{11} 、 CaO 、 BaO 、 MgO 、 K_2O 、 SiO_2 等的氧化锌变阻器也适用作本发明的氧化锌变阻器用电极材料,其效果也无不同。

实施例 4

下面,就本发明的第 4 实施例作一详细说明。

首先,就添加于氧化锌变阻器用电极材料中的玻璃的调整作一叙述。从表 7 的组份表,定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Sb_2O_3 ,将其在球

磨机中混合同时进行粉碎，然后，在 1000°C — 1500°C 的温度条件下在铂坩埚熔融，急冷，使之玻璃化。粗粉碎该玻璃后，再在球磨机中作微粉碎得到硼硅酸铅系玻璃料。此外，以同样方法制得由 PbO 70.0% (重量)、 B_2O_3 15.0% (重量)、 SiO_2 15.0% (重量) 组成的玻璃料，作为已有例子的硼硅酸铅玻璃料。如上所制的玻璃的转化温度 (T_g) 列于表 7。这里，转化温度 (T_g) 用热分析装置测定。

其次，以重量比 5.0% 称取该硼硅酸铅系玻璃料，如上所述，混合于 Ag 浆料 (将 Ag 粉末 (重量比为 65%) 溶于在丁基卡必醇中溶有乙基纤维素的漆料 (重量比为 30%)) 中，制成氧化锌变阻器用电极材料。

为了评价如上所制得的氧化锌变阻器用电极材料，准备好分别由氧化铋 (Bi_2O_3)、氧化钴 (Co_3O_4)、氧化锰 (MnO_2)、氧化镍 (NiO)、氧化锑 (Sb_2O_3)、氧化铬 (Cr_2O_3) 各 0.5% (摩尔) Al_2O_3 0.005% (摩尔)，其余为氧化锌 (ZnO) 组成的氧化锌变阻器烧结体 (变阻器元件 1，圆盘状，直径为 13mm，厚 1.5mm)。将氧化锌变阻器用电极材料掩模印刷于该烧结体的二面成直径 10mm 状，在 800°C 下烧结 10 分钟，成电极 2，接着，焊接引线 3 之后，对其包覆以绝缘树脂 4 得到试样。

如此所得的试样的电压比 ($V_{1\text{mA}}/V_{10\mu\text{A}}$) 及抗冲击电流特性示于表 8。这里，电压比和限制电压比用直流恒流电源测得。另外，抗冲击电流特性由将标准波形 $8/20\mu\text{S}$ ，峰值 5000A 的脉冲电流二次施加于同一方向上，测量变阻器电压 ($V_{1\text{mA}}$) 的变化率而得。试样数为每批 10 个。

表 7

玻璃 名称	组份比(重量%)				T _g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Sb ₂ O ₃	
A *	70	15	15	0	405
B	69.9	15	15	0.1	405
C	60	15	15	10	435
D	45	15	15	25	470
E	40	15	15	30	480
F *	35	15	15	35	510
G *	30	34.9	35	0.1	545
H	40	29.9	30	0.1	520
I *	89.9	5	5	0.1	315
J *	60	0	15	25	450
K	55	5	15	25	465
L	50	30	15	5	490
M *	40	40	15	5	515
N *	60	15	0	25	445
O	55	15	5	25	455
P	50	15	30	5	520
Q *	40	15	40	5	535

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

表 8

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{25A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.16	1.42	-17.5	-25.3
3	C	1.09	1.40	-8.4	-14.9
4	D	1.07	1.35	-6.3	-9.8
5	E	1.13	1.34	-4.6	-7.7
6	F *	1.28	1.36	-21.7	-26.4
7	G *	1.10	1.53	-22.5	-28.1
8	H	1.12	1.46	-10.4	-25.3
9	I *	1.34	1.51	-38.9	-49.5
10	J *	1.22	1.55	-20.7	-25.1
11	K	1.15	1.40	-10.3	-16.8
12	L	1.10	1.43	-10.4	-18.7
13	M *	1.10	1.50	-22.4	-27.7
14	N *	1.08	1.49	-24.1	-27.8
15	O	1.11	1.45	-9.5	-16.1
16	P	1.15	1.43	-9.8	-15.9
17	Q *	1.14	1.48	-21.4	-29.7

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 7 及表 8,考察氧化锌变阻器用电极材料中的、含于硼硅酸铅系玻璃料中的 Sb_2O_3 含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。与不含 Sb_2O_3 的已有例子比较,在含 Sb_2O_3 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)提高,但是,如果 Sb_2O_3 的含量大于 30.0%(重量)时,则抗冲击电流特性恶化。因此,在氧化锌变阻器用电极材料的硼硅酸铅系玻璃中,至少含有 0.1—30.0%(重量)的 Sb_2O_3 的组成系列是一必要条件。

另一方面,由于限制电压比特性(V_{25A}/V_{1mA})、抗冲击电流特性除了 Sb_2O_3 之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 含量的影响,因此有必要考虑这些材料的组份。这样,根据表 7 及表 8,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中含有的硼硅酸铅系玻璃的成分对限制电压比特性、抗冲击电流特性的影响。 PbO 含量小于 40.0%(重量)的组成系列玻璃,其转化温度高,玻璃流动性过小,焊锡润湿性变坏。另外, PbO 含量大于 80.0%(重量)的组成系列的玻璃,其转化温度低,玻璃流动性过大,因而,电极粘接强度也降低,可靠性差。 B_2O_3 的含量小于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性严重恶化。还有,在 B_2O_3 含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性很差。在 SiO_2 的含量低于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性也很差。而且,在 SiO_2 的含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性恶化。

由以上的结果可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以 PbO 40.0—80.0%(重量), B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量), Sb_2O_3 0.1—30.0%(重量)的范围为最合适。

再者,可以确知,在本实施例中,作为硼硅酸铅系玻璃原料,氧化铅、氧化硼、氧化硅、氧化锑分别使用了 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Sb_2O_3 的形式,但以其它的氧化物形式使用也可获得同样的特性。另外,

在本实施例中，是以氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃的含量为 5.0%(重量)的情况下作了说明，但其含量如在 1.0—30.0%(重量)范围内的话，本发明的效果也不产生变化。本发明进一步使用由 ZnO_2 、 Bi_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 NiO 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 组成的系列的氧化锌变阻器作为评价用的烧结体，但含 Pr_6O_{11} 、 CaO 、 BaO 、 MgO 、 K_2O 、 SiO_2 等的氧化锌变阻器也适用作本发明的氧化锌变阻器用电极材料，其效果不变。

实施例 5

下面，就本发明的第 5 实施例作一详细说明。

首先，就添加于氧化锌变阻器用电极材料中的玻璃料的调整作一叙述。从表 3 的组份表，定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 ，将其在球磨机中混合同时进行粉碎，然后，在 1000°C — 1500°C 的温度条件下，在铂坩埚熔融，急冷使之玻璃化。粉碎该玻璃后，再在球磨机中作微粉碎得到硼硅酸铅系玻璃料。另外，以同样方法制得由 PbO 70.0%(重量)、 B_2O_3 15.0%(重量)、 SiO_2 15.0%(重量)组成的玻璃粉末，作为已有例子的硼硅酸铅玻璃。如上所制的玻璃的转化温度(T_g)列于表 9。这里，转化温度(T_g)用热分析装置测得。

接着，以重量比 5.0% 称取该硼硅酸铅系玻璃料，如上所述，混合于 Ag 浆料(将 Ag 粉末(重量比为 65%)溶于在丁基卡必醇中溶有乙基纤维素的漆料(重量比为 30%))中，制成氧化锌变阻器用电极材料。

为了评价如上所制得的氧化锌变阻器用电极材料，准备好分别由氧化铋(Bi_2O_3)、氧化钴(Co_3O_4)、氧化锰(MnO_2)、氧化镍(NiO)、氧化锑(Sb_2O_3)、氧化铬(Cr_2O_3)各 0.5%(摩尔) Al_2O_3 0.005%(摩尔)，其余为氧化锌(ZnO)组成的氧化锌变阻器烧结体(变阻器元件 1，圆盘状，直径为 15mm，厚 1.5mm)。将氧化锌变阻器用电极材料掩模印刷于该烧结体的二面成直径 10mm 状，在 800°C 下烧结 10

分钟，形成电极 2，接着，焊接引线 3 之后，对其包覆以绝缘树脂 4 得到试样。

如此所得的试样的电压比($V_{1mA}/V_{10\mu A}$)、限制电压(V_{25A}/V_{1mA})及抗冲击电流特性示于表 10。电压比、限制电压比用直流恒流电源测量而得。抗冲击电流特性由将标准波形 8/20 μ S，峰值 5000A 的脉冲电流二次施加于同一方向上，测量变阻器电压(V_{1mA})的变化率而得，试样数每批 10 个。

表 9

玻璃 名称	组份比(重量%)				T _g (℃)
	P b O	B ₂ O ₃	S i O ₂	Y ₂ O ₃	
A *	70	15	15	0	405
B	69.9	15	15	0.1	405
C	60	15	15	10	425
D	45	15	15	25	470
E	40	15	15	30	490
F *	35	15	15	35	525
G *	30	34.9	35	0.1	545
H	40	29.9	30	0.1	520
I *	89.9	5	5	0.1	315
J *	60	0	15	25	455
K	55	5	15	25	465
L	50	30	15	5	475
M *	40	40	15	5	500
N *	60	15	0	25	460
O	55	15	5	25	470
P	50	15	30	5	510
Q *	40	15	40	5	530

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 10

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{25A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.18	1.43	-15.7	-24.4
3	C	1.10	1.41	-7.6	-15.3
4	D	1.08	1.36	-3.1	-6.2
5	E	1.15	1.36	-5.3	-8.8
6	F *	1.27	1.39	-15.9	-30.4
7	G *	1.15	1.55	-21.3	-31.1
8	H	1.18	1.46	-15.3	-24.9
9	I *	1.29	1.52	-37.3	-47.5
10	J *	1.27	1.53	-17.1	-26.2
11	K	1.18	1.45	-10.8	-17.4
12	L	1.12	1.42	-10.2	-18.6
13	M *	1.11	1.53	-19.7	-28.7
14	N *	1.19	1.49	-18.3	-28.2
15	O	1.18	1.43	-12.4	-16.9
16	P	1.16	1.45	-10.9	-18.3
17	Q *	1.19	1.47	-22.1	-31.7

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 9 及表 10,考察氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃料中的 Y_2O_3 含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。与不含 Y_2O_3 的已有例子比较,在含 Y_2O_3 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)提高,但是,如果 Y_2O_3 的含量大于 30.0%(重量)时,则抗冲击电流特性恶化。因此,在氧化锌变阻器用电极材料的硼硅酸铅系玻璃里,其为至少含有 0.1—30.0%(重量)的 Y_2O_3 的组成系列是一必要条件。

另一方面,由于限制电压比特性(V_{25A}/V_{1mA})、抗冲击电流特性除了 Y_2O_3 之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 含量的影响,因此有必要考虑这些材料的组成。这样,根据表 9 及表 10,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中含有的硼硅酸铅系玻璃的成分对限制电压比特性、抗冲击电流特性的影响。 PbO 含量小于 40.0%(重量)的组成系列玻璃,其转化温度高,玻璃流动性过小,焊锡润湿性变坏。而 PbO 含量大于 80.0%(重量)的组成系列的玻璃,其转化温度低,玻璃流动性过大,因而,电极粘接强度也降低,可靠性差。 B_2O_3 的含量小于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性严重恶化。

还有,在 B_2O_3 含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性很差。在 SiO_2 的含量低于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性也很差。而且,在 SiO_2 的含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性恶化。

由以上的结果可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以 PbO 40.0—80.0%(重量), B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量), Y_2O_3 0.1—30.0%(重量)的范围为最合适。

再者,可以确知,在本实施例中,作为硼硅酸铅系玻璃原料,氧化铅、氧化硼、氧化硅、氧化锑分别使用了 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Sb_2O_4 的形式,但以其它氧化物的形式使用也可获得同样的特性。另外,在

本实施例中，是以氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃的含量为 5.0%(重量)的情况下作了说明，但其含量如在 1.0—30.0%(重量)范围内的话，本发明的效果也不变。本发明进一步使用由 ZnO_2 、 Bi_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 NiO 、 Sb_2O_3 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 组成的系列的氧化锌变阻器作为评价用的烧结体，但含 Pr_6O_{11} 、 CaO 、 BaO 、 MgO 、 K_2O 、 SiO_2 等的氧化锌变阻器也适用作本发明的氧化锌变阻器用电极材料，其效果不变。

实施例 6

根据下表 11 中的组份表栏，定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Co_2O_3 、 Al_2O_3 ，以与上述实施例 1 同样的方法制得玻璃。该玻璃特性列于表 11。其次，用该玻璃与上述实施例 1 同样制得氧化锌变阻器材料，涂敷于上述实施例 1 中所用的氧化锌变阻器元件 1 作为电极 2。

如此所得的试样的电压比($V_{1\text{mA}}/V_{10\mu\text{A}}$)、限制电压比($V_{50\text{A}}/V_{1\text{mA}}$)及抗冲击电流特性列于表 12。电压比，限制电压比用直流恒流电源测定。抗冲击电流特性由将标准波形 8/20 μS ，峰值为 2500A 的冲击电流二次施加于同一方向上测量变阻器电压(1mA)的变化率而得。另外，试样数为每批 10 个。

表 11

玻璃 名称	组份比(重量%)					T g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Co ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	
A *	70	15.0	15.0	0	0	405
B *	69.9	15.0	15.0	0.1	0	405
C	69.8999	15.0	15.0	0.1	0.0001	406
D	59.99	15.0	15.0	10.0	0.01	420
E *	50.0	15.0	15.0	20.0	0	453
F	49.9	15.0	15.0	20.0	0.1	455
G	49.0	15.0	15.0	20.0	1.0	458
H *	48.5	15.0	15.0	20.0	1.5	463
I *	40.0	15.0	15.0	30.0	0	475
J	40.0	14.9	15.0	30.0	0.1	476
K *	35.0	14.9	15.0	35.0	0.1	488
L *	30.0	34.9	35.0	0.1	0	545
M *	30.0	34.8	35.0	0.1	0.1	549
N *	40.0	29.9	30.0	0.1	0	520
O	40.0	29.8	30.0	0.1	0.1	526
P *	84.8	5.0	10.0	0.1	0.1	336
Q *	64.9	0	15.0	20.0	0.1	437
R	59.9	5.0	15.0	20.0	0.1	448
S	49.9	30.0	15.0	5.0	0.1	481
T	49.0	30.0	15.0	5.0	1.0	485
U *	44.9	35.0	15.0	5.0	0.1	496
V *	59.9	15.0	0	25.0	0.1	443
W	54.9	15.0	5.0	25.0	0.1	445
X	49.9	15.0	30.0	5.0	0.1	497
Y	49.0	15.0	30.0	5.0	1.0	506
Z *	44.9	15.0	35.0	5.0	0.1	510

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 12

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.83	2.78	-22.3	-28.9
2	B *	1.52	2.56	-10.9	-18.0
3	C	1.53	2.24	-10.8	-18.3
4	D	1.38	1.96	-9.6	-14.4
5	E *	1.31	2.48	-4.9	-12.1
6	F	1.33	1.86	-5.0	-8.4
7	G	1.36	1.87	-9.4	-12.3
8	H *	1.42	1.88	-12.6	-15.7
9	I *	1.32	2.33	-8.8	-11.9
10	J	1.37	2.26	-10.5	-12.5
11	K *	1.70	2.24	-20.9	-28.0
12	L *	1.51	2.31	-16.2	-23.5
13	M *	1.53	2.14	-15.8	-34.6
14	N *	1.54	2.12	-12.8	-35.6
15	O	1.52	1.95	-10.3	-13.4
16	P *	1.73	2.00	-18.2	-32.3
17	Q *	1.41	2.21	-20.3	-26.1
18	R	1.39	2.19	-10.8	-15.4
19	S	1.40	2.31	-9.8	-21.7
20	T	1.47	2.25	-11.6	-20.2
21	U *	1.43	2.18	-20.3	-22.6
22	V *	1.38	2.24	-26.3	-30.1
23	W	1.42	1.96	-12.1	-16.8
24	X	1.38	2.11	-10.9	-18.0
25	Y	1.46	2.02	-11.8	-20.3
26	Z *	1.51	2.38	-21.5	-29.6

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 11 及表 12,考察氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃料的 Co_3O_4 和 Al_2O_3 的含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。含 Co_3O_4 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)提高,但是,如果 Co_3O_4 的含量大于 30.0%(重量)时,则电压比(电压非线性)和抗冲击电流特性皆恶化。另外,在 Al_2O_3 的含量为 $1.0 \times 10^{-4}\%$ (重量)以上的组成系列中,其限制电压特性得到提高,但在 Al_2O_3 含量大于 1.0%(重量)的组成系列中,电压比(电压非线性)及抗冲击电流特性恶化。

因此,在氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃中,其为至少一种含有 0.1—30.0%(重量)的 Co_3O_4 和 1.0×10^{-4} —1.0%(重量)的 Al_2O_3 的组成系列是一必要条件。

另一方面,抗冲击电流特性及电压比(电压非线性)除了 Co_3O_4 、 Al_2O_3 之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 含量的影响,由与上述实施例同样的理由可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以含有 PbO 40.0—80.0%(重量)、 B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量)、 Co_3O_4 0.1—3.0%(重量),再加上 Al_2O_3 1.0×10^{-4} —1.0%(重量)的范围的组成为最合适。

另外,在本实施例中使用了氧化铝(Al_2O_3),但可以确知,如不用氧化铝,而使用 1.0×10^{-4} —1.0%(重量)的氧化铟(In_2O_3)、氧化镓(Ga_2O_3)及氧化锗(GeO_2)中至少一种也可以得到同样的结果。而且,还可确知,复合使用这些氧化物也能得到同样效果。

实施例 7

根据表 13 的组份比,定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 , 以与上述实施例同样的方法制作玻璃,其玻璃特性列于表 13。

然后,用该玻璃,按上述实施例同样制得氧化锌变阻器用电极材料,涂敷于上述实施例中所用的变阻器元件 1,并以同样的方法进

行评价。其结果列于表 14。

表 13

玻璃名称	组份比(重量)%					T _g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	
A *	70	15.0	15.0	0	0	405
B *	69.9	15.0	15.0	0.1	0	405
C	69.8999	15.0	15.0	0.1	0.0001	406
D	59.99	15.0	15.0	10.0	0.01	420
E *	50.0	15.0	15.0	20.0	0	410
F	49.9	15.0	15.0	20.0	0.1	416
G	49.0	15.0	15.0	20.0	1.0	422
H *	48.5	15.0	15.0	20.0	1.5	430
I *	40.0	15.0	15.0	30.0	0	420
J	40.0	14.9	15.0	30.0	0.1	426
K *	35.0	14.9	15.0	35.0	0.1	445
L *	30.0	34.9	35.0	0.1	0	545
M *	30.0	34.8	35.0	0.1	0.1	552
N *	40.0	29.9	30.0	0.1	0	520
O	40.0	29.8	30.0	0.1	0.1	526
P *	84.8	5.0	10.0	0.1	0.1	336
Q *	64.9	0	15.0	20.0	0.1	405
R	59.9	5.0	15.0	20.0	0.1	410
S	49.9	30.0	15.0	5.0	0.1	471
T	49.0	30.0	15.0	5.0	1.0	480
U *	44.9	35.0	15.0	5.0	0.1	493
V *	59.9	15.0	0	25.0	0.1	420
W	54.9	15.0	5.0	25.0	0.1	435
X	49.9	15.0	30.0	5.0	0.1	496
Y	49.0	15.0	30.0	5.0	1.0	502
Z *	44.9	15.0	35.0	5.0	0.1	506

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 14

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.83	2.78	-22.3	-28.9
2	B *	1.50	2.48	-11.2	-18.3
3	C	1.49	2.16	-10.7	-18.8
4	D	1.36	1.93	-5.9	-8.7
5	E *	1.24	1.88	-5.3	-7.8
6	F	1.29	1.80	-4.0	-7.2
7	G	1.33	1.86	-8.1	-11.4
8	H *	1.41	1.89	-13.2	-16.0
9	I *	1.35	2.44	-7.4	-11.7
10	J	1.38	2.19	-9.6	-13.2
11	K *	1.69	2.32	-19.1	-30.6
12	L *	1.51	2.46	-17.8	-24.1
13	M *	1.55	2.08	-15.3	-33.7
14	N *	1.45	2.49	-11.4	-28.4
15	O	1.55	1.92	-10.5	-14.2
16	P *	1.71	2.02	-18.0	-27.7
17	Q *	1.40	2.30	-13.9	-31.4
18	R	1.35	2.13	-11.6	-12.7
19	S	1.37	2.24	-12.1	-13.8
20	T	1.41	2.20	-12.5	-19.1
21	U *	1.43	2.08	-19.4	-28.5
22	V *	1.41	2.12	-25.5	-30.6
23	W	1.40	1.93	-11.3	-17.3
24	X	1.37	2.09	-9.4	-17.7
25	Y	1.44	1.97	-10.9	-18.9
26	Z *	1.53	2.21	-20.6	-30.1

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 13 及表 14,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中的、含于硼硅酸铅系玻璃料中的 MgO 及 Al_2O_3 的含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。在含 MgO 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)提高,但是,如果 MgO 的含量大于 30.0%(重量)时,则抗冲击电流特性恶化。另外,在 Al_2O_3 的含量为 $1.0 \times 10^{-4}\%$ (重量)以上的组成系列中,其限制电压特性得到提高,但在 Al_2O_3 含量大于 1.0%(重量)的组成率列中,电压比(电压非线性)及抗冲击电流特性恶化。

因此,在氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃中,含有 0.1—30.0%(重量)的 MgO 和 1.0×10^{-4} —1.0%(重量)的 Al_2O_3 的组成系列是一必要条件。

另一方面,抗冲击电流特性及电压比(电压非线性)除了 MgO 、 Al_2O_3 的含量外,也受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 含量的影响,由与上述实施例同样的理由可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以含有 PbO 40.0—80.0%(重量)、 B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量)、 MgO 0.1—3.0%(重量),且含有至少一种选自 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 的 1.0×10^{-4} —1.0%(重量)的元素范围为最合适。

在实施例中使用了氧化铝(Al_2O_3),但如不用氧化铝,而使用氧化铟(In_2O_3)、氧化镓(Ga_2O_3)及氧化锗(GeO_2)也可得到同样的效果。另外,还可以确知,复合使用这些氧化物也能得到同样效果。

实施例 8

下面,就本发明的第 8 个实施例作一详细说明。

根据下表 15 的组份比,定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 ,按与上述实施例同样的方法制造玻璃。该玻璃的特性列于表 15。

接着,用该玻璃与上述实施例同样地制作氧化锌变阻器用电极

材料，涂敷于上述实施例中所用的变阻器元件 1 上形成电极，并以同样的方法作评价。其结果列于表 16。

表 15

玻璃 名称	组份比(重量%)					T _g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
A *	70	15.0	15.0	0	0	405
B *	69.9	15.0	15.0	0.1	0	405
C	69.8999	15.0	15.0	0.1	0.0001	406
D	59.99	15.0	15.0	10.0	0.01	427
E *	50.0	15.0	15.0	20.0	0	460
F	49.9	15.0	15.0	20.0	0.1	465
G	49.0	15.0	15.0	20.0	1.0	467
H *	48.5	15.0	15.0	20.0	1.5	473
I *	40.0	15.0	15.0	30.0	0	490
J	40.0	14.9	15.0	30.0	0.1	496
K *	35.0	14.9	15.0	35.0	0.1	526
L *	30.0	34.9	35.0	0.1	0	545
M *	30.0	34.8	35.0	0.1	0.1	544
N *	40.0	29.9	30.0	0.1	0	520
O	40.0	29.8	30.0	0.1	0.1	523
P *	84.8	5.0	10.0	0.1	0.1	330
Q *	64.9	0	15.0	20.0	0.1	453
R	59.9	5.0	15.0	20.0	0.1	459
S	49.9	30.0	15.0	5.0	0.1	478
T	49.0	30.0	15.0	5.0	1.0	487
U *	44.9	35.0	15.0	5.0	0.1	493
V *	59.9	15.0	0	25.0	0.1	463
W	54.9	15.0	5.0	25.0	0.1	478
X	49.9	15.0	30.0	5.0	0.1	510
Y	49.0	15.0	30.0	5.0	1.0	517
Z *	44.9	15.0	35.0	5.0	0.1	524

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 16

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.83	2.78	-22.3	-28.9
2	B *	1.52	2.57	-10.8	-18.3
3	C	1.49	2.32	-11.4	-18.6
4	D	1.40	2.01	-8.9	-15.4
5	E *	1.33	2.51	-3.8	-7.2
6	F	1.36	1.92	-6.7	-7.5
7	G	1.40	1.91	-8.9	-13.6
8	H *	1.39	1.94	-11.3	-14.2
9	I *	1.40	2.38	-9.2	-12.5
10	J	1.35	2.22	-11.6	-13.3
11	K *	1.66	2.19	-10.3	-27.9
12	L *	1.52	2.33	-15.6	-28.3
13	M *	1.49	2.17	-15.8	-31.5
14	N *	1.53	2.09	-18.2	-34.2
15	O	1.48	2.10	-11.3	-12.9
16	P *	1.74	2.13	-20.3	-29.8
17	Q *	1.43	2.24	-21.1	-26.7
18	R	1.40	2.18	-9.3	-11.5
19	S	1.41	2.29	-7.8	-18.4
20	T	1.46	2.24	-10.3	-19.8
21	U *	1.40	2.12	-19.7	-24.3
22	V *	1.37	2.30	-25.8	-31.0
23	W	1.46	1.82	-11.8	-17.1
24	X	1.39	2.16	-10.2	-17.3
25	Y	1.45	1.99	-10.9	-19.5
26	Z *	1.49	2.33	-20.4	-28.1

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 15 及表 16,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中的、含于硼硅酸铅系玻璃料中的 Y_2O_3 及 Al_2O_3 的含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。在含 Y_2O_3 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)提高,但是,如果 Y_2O_3 的含量大于 30.0%(重量)时,则电压比(电压非线性)及抗冲击电流特性皆恶化。另外,在 Al_2O_3 的含量为 1.0×10^{-4} %(重量)以上的组成系列中,其限制电压特性得到提高,但在 Al_2O_3 含量大于 1.0%(重量)的组成系列中,其抗冲击电流特性恶化。

因此,在氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃中,其为含有 0.1—30.0%(重量)的 Y_2O_3 和 1.0×10^{-4} —1.0%(重量)的 Al_2O_3 的组成系列是一必要条件。

另一方面,由于抗冲击电流特性及电压比(电压非线性)除了 Y_2O_3 、 Al_2O_3 的含量之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 含量的影响,根据如上述实施例同样的理由,可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以含有 PbO 40.0—80.0%(重量)、 B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量)、 Y_2O_3 0.1—30.0%(重量)的范围,且含有至少一种选自 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 的元素为 1.0×10^{-4} —1.0%(重量)的组成为最合适。

另外,在本实施例中是用了氧化铝(Al_2O_3),但如不用氧化铝(Al_2O_3),而使用氧化铟(In_2O_3)、氧化镓(Ga_2O_3)及氧化锗(GeO_2),也可得到同样的效果。复合使用这些氧化物也能得到同样效果。

实施例 9

下面,就本发明的第 9 个实施例作一详细说明。

根据下表 17 的组份比,定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 ,按与上述实施例同样的方法制作玻璃。该玻璃的特性列于表 17。

其次，用该玻璃，与上述实施例同样地制作氧化锌变阻器用电极材料，涂敷于在上述实施例中所用的变阻器元件 1 上形成电极 2，以同样的方法作评价。其结果列于表 18。

表 17

玻璃 名称	组份比(重量)%					T _g (°C)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Sb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
A *	70	15.0	15.0	0	0	405
B *	69.9	15.0	15.0	0.1	0	405
C	69.8999	15.0	15.0	0.1	0.0001	407
D	59.99	15.0	15.0	10.0	0.01	438
E *	50.0	15.0	15.0	20.0	0	460
F	49.9	15.0	15.0	20.0	0.1	463
G	49.0	15.0	15.0	20.0	1.0	468
H *	48.5	15.0	15.0	20.0	1.5	471
I *	40.0	15.0	15.0	30.0	0	480
J	40.0	14.9	15.0	30.0	0.1	487
K *	35.0	14.9	15.0	35.0	0.1	520
L *	30.0	34.9	35.0	0.1	0	545
M *	30.0	34.8	35.0	0.1	0.1	550
N *	40.0	29.9	30.0	0.1	0	520
O	40.0	29.8	30.0	0.1	0.1	526
P *	84.8	5.0	10.0	0.1	0.1	339
Q *	64.9	0	15.0	20.0	0.1	452
R	59.9	5.0	15.0	20.0	0.1	457
S	49.9	30.0	15.0	5.0	0.1	498
T	49.0	30.0	15.0	5.0	1.0	522
U *	44.9	35.0	15.0	5.0	0.1	535
V *	59.9	15.0	0	25.0	0.1	451
W	54.9	15.0	5.0	25.0	0.1	464
X	49.9	15.0	30.0	5.0	0.1	526
Y	49.0	15.0	30.0	5.0	1.0	531
Z *	44.9	15.0	35.0	5.0	0.1	540

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 18

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.83	2.78	-22.3	-28.9
2	B *	1.61	2.52	-11.0	-18.3
3	C	1.55	2.36	-10.5	-17.9
4	D	1.38	2.12	-9.3	-14.2
5	E *	1.35	2.23	-6.8	-9.2
6	F	1.36	1.92	-7.7	-8.3
7	G	1.39	1.87	-10.9	-12.4
8	H *	1.37	1.89	-13.3	-15.2
9	I *	1.41	2.34	-9.6	-12.9
10	J	1.35	2.15	-10.8	-13.4
11	K *	1.45	2.29	-14.3	-29.9
12	L *	1.54	2.31	-15.8	-28.5
13	M *	1.48	2.18	-16.1	-32.0
14	N *	1.53	2.16	-17.2	-34.7
15	O	1.45	2.13	-12.3	-13.6
16	P *	1.69	2.10	-20.7	-30.4
17	Q *	1.41	2.41	-21.5	-27.1
18	R	1.43	2.28	-9.7	-12.0
19	S	1.43	2.39	-10.9	-17.4
20	T	1.45	2.24	-11.3	-18.7
21	U *	1.46	2.31	-20.3	-25.9
22	V *	1.40	2.29	-26.7	-32.8
23	W	1.45	2.02	-12.8	-16.8
24	X	1.42	2.21	-12.1	-17.2
25	Y	1.46	1.96	-11.2	-18.3
26	Z *	1.47	2.27	-21.4	-27.5

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 17 及表 18,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中的、含于硼硅酸铅系玻璃料中的 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 的含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。在含 Sb_2O_3 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)及抗冲击电流特性提高,但是,如果 Sb_2O_3 的含量大于 30.0%(重量)时,则电压比(电压非线性)及抗冲击电流特性恶化。另外,在 Al_2O_3 的含量为 $1.0 \times 10^{-4}\%$ (重量)以上的组成系列中,限制电压比特性得到提高,但在 Al_2O_3 含量大于 1.0%(重量)的组成系列中,其抗冲击电流特性恶化。

因此,在氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃中,所述玻璃料为含有 0.1—30.0%(重量)的 Sb_2O_3 和 1.0×10^{-4} —1.0%(重量)的 Al_2O_3 的组成系列是一必要条件。

另一方面,抗冲击电流特性及电压比(电压非线性)除了 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 的含量之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 的含量的影响,根据与上述实施例同样的理由,可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以 PbO 40.0—80.0%(重量)、 B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量)、 Sb_2O_3 0.1—30.0%(重量),且含有至少一种选自 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 的元素 1.0×10^{-4} —1.0%(重量)的组成范围为最合适。

在本实施例中是使用了氧化铝(Al_2O_3),但是,如不使用氧化铝,而使用氧化铟(In_2O_3)、氧化镓(Ga_2O_3)及氧化锗(GeO_2)也可以得到同样效果。另外,可以确知,复合使用这些氧化物也可得到同样效果。

实施例 10

下面,就本发明的第 10 个实施例作一详细说明。

根据表 19,定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 ,用与上述实施例同样的方法,制作玻璃,该玻璃特性示于表 19。

接着，用该玻璃，与上述实施例同样制作氧化锌变阻器用电极材料，涂敷于上述实施例中所用的变阻器元件 1 上形成电极 2，以同样的方法作评价。其结果示于表 20。

表 19

玻璃 名称	组份比(重量%)					T g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Al ₂ O ₃	
A *	70	15.0	15.0	0	0	405
B *	69.9	15.0	15.0	0.1	0	405
C	69.8999	15.0	15.0	0.1	0.0001	405
D	59.99	15.0	15.0	10.0	0.01	431
E *	50.0	15.0	15.0	20.0	0	470
F	49.9	15.0	15.0	20.0	0.1	473
G	49.0	15.0	15.0	20.0	1.0	480
H *	48.5	15.0	15.0	20.0	1.5	485
I *	40.0	15.0	15.0	30.0	0	495
J	40.0	14.9	15.0	30.0	0.1	502
K *	35.0	14.9	15.0	35.0	0.1	533
L *	30.0	34.9	35.0	0.1	0	545
M *	30.0	34.8	35.0	0.1	0.1	551
N *	40.0	29.9	30.0	0.1	0	520
O	40.0	29.8	30.0	0.1	0.1	525
P *	84.8	5.0	10.0	0.1	0.1	327
Q *	64.9	0	15.0	20.0	0.1	458
R	59.9	5.0	15.0	20.0	0.1	466
S	49.9	30.0	15.0	5.0	0.1	490
T	49.0	30.0	15.0	5.0	1.0	500
U *	44.9	35.0	15.0	5.0	0.1	515
V *	59.9	15.0	0	25.0	0.1	457
W	54.9	15.0	5.0	25.0	0.1	460
X	49.9	15.0	30.0	5.0	0.1	519
Y	49.0	15.0	30.0	5.0	1.0	528
Z *	44.9	15.0	35.0	5.0	0.1	536

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 20

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.83	2.78	-22.3	-28.9
2	B *	1.53	2.56	-11.1	-17.8
3	C	1.49	2.36	-9.9	-12.4
4	D	1.38	1.89	-5.1	-8.7
5	E *	1.32	2.39	-7.8	-13.6
6	F	1.37	1.92	-12.7	-14.9
7	G	1.41	1.89	-9.5	-13.0
8	H *	1.45	1.91	-12.3	-16.3
9	I *	1.39	2.20	-9.7	-12.6
10	J	1.44	2.18	-11.6	-13.4
11	K *	1.58	2.07	-18.9	-29.2
12	L *	1.52	2.29	-16.3	-24.1
13	M *	1.49	2.21	-14.9	-35.5
14	N *	1.50	2.20	-12.6	-33.1
15	O	1.48	1.88	-11.6	-14.2
16	P *	1.69	1.93	-16.9	-30.3
17	Q *	1.43	2.23	-19.7	-28.9
18	R	1.38	2.12	-11.4	-14.7
19	S	1.42	2.29	-10.2	-23.1
20	T	1.48	2.24	-10.9	-20.5
21	U *	1.45	2.33	-21.5	-23.3
22	V *	1.39	2.27	-25.8	-31.4
23	W	1.40	1.95	-12.3	-15.9
24	X	1.39	2.16	-11.7	-17.4
25	Y	1.45	1.98	-10.9	-19.1
26	Z *	1.50	2.30	-20.8	-30.2

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 19 及表 20,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中的、含于硼硅酸铅系玻璃料中的 MnO_2 及 Al_2O_3 的含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。在含 MnO_2 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)及抗冲击电流特性提高,但是,在 MnO_2 的含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,则电压非线性及抗冲击电流特性皆恶化。另外,在 Al_2O_3 的含量为 1.0×10^{-4} %(重量)的组成系列中,限制电压比特性得到提高,但在 Al_2O_3 的含量大于 1.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性恶化。

因此,在氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃中,含有 0.1—30.0%(重量)的 MnO_2 和 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0$ %(重量)的 Al_2O_3 的组成系列是一必要条件。

另一方面,抗冲击电流特性及电压比(电压非线性)除 MnO_2 、 Al_2O_3 的含量外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 的含量的影响,根据与上述实施例同样的理由,可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以 PbO 40.0—80.0%(重量)、 B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量)、 MnO_2 0.1—30.0%(重量),且含有至少一种选自 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 的元素 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0$ %(重量)的组成范围为最合适。

另外,在本实施例中是使用了氧化铝(Al_2O_3),但确知,如果不用氧化铝而使用氧化铟(In_2O_3)、氧化镓(Ga_2O_3)及氧化锗(GeO_2)也可以得到同样的效果。

再者,可以确知,在上述实施例 6—10 中作为硼硅酸铅系玻璃原料的氧化铅、氧化硼、氧化硅、氧化锰分别使用了 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 MnO_2 的形式,但使用其它形式的氧化物也可获得同样的特性。另外,在本实施例 6—10 中,是以氧化锌变阻器用电极材料中的

硼硅酸铅系玻璃的含量为 5.0%(重量)的情况作了说明,但其含量在 1.0—30.0%(重量)范围内的话,本发明的效果也不变。本发明进一步使用由 ZnO 、 Bi_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 NiO 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 组成的系列的氧化锌变阻器作为评价用的烧结体(变阻器元件 1),但,含 Pr_6O_{11} 、 CaO 、 BaO 、 MgO 、 K_2O 、 SiO_2 等的氧化锌变阻器,也适用作本发明的氧化锌变阻器用电极材料,其效果也不变。另外,确知复合使用这些氧化物也可得到同样的效果。

实施例 11

下面,就本发明的第 11 个实施例作一详细说明。

首先,就添加于氧化锌变阻器用电极材料中的玻璃料的调整作一叙述。从表 21 的组份表定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 TeO_2 ,将其在球磨机中混合同时进行粉碎,然后,在铂坩埚中,在 1000°C — 1500°C 的温度条件下熔融,急冷,使之玻璃化。粗粉碎该玻璃后,再在球磨机中作微粉碎得到硼硅酸铅系玻璃料。此外,以同样方法制得由 PbO 70.0%(重量)、 B_2O_3 15.0%(重量)、 SiO_2 15.0%(重量)组成的玻璃料作为已有例子的硼硅酸铅玻璃料。如上所制的玻璃的转化温度(T_g)示于表 21。这里,转化温度(T_g)用热分析装置测定。

其次,以重量比 5.0%定量称取该硼硅酸铝系玻璃料,如上所述,混合于 Ag 浆料(将 Ag 粉末(重量比为 65%)溶于在丁基卡必醇中溶有乙基纤维素的漆料(重量比为 30%))中,制成氧化锌变阻器用电极材料。

为了评价如上所制得的氧化锌变阻器用电极材料,准备好分别由氧化铋(Bi_2O_3)、氧化钴(Co_3O_4)、氧化锰(MnO_2)、氧化镍(NiO)、氧化锑(Sb_2O_3)、氧化铬(Cr_2O_3)各 0.5%(摩尔), Al_2O_3 0.005%(摩尔),其余为氧化锌(ZnO)组成的氧化锌变阻器烧结体(变阻器元件 1,圆盘状,直径为 13mm,厚 1.5mm)。将氧化锌变阻器用电极材料掩模印刷于该烧结体的二面成直径 10mm 状,在 750°C 下烧结 10

分钟，形成电极 2，接着，焊接引线 3 之后，对其包覆以绝缘树脂 4 得到试样。

如此所得的试样的电压比(电压非线性，为 $V_{1mA}/V_{10\mu A}$)，限制电压比特性(V_{50A}/V_{1mA})及抗冲击电流特性，示于下表 22。电压比(电压非线性)、限制电压比特性(V_{50A}/V_{1mA})，由使用直流恒流电源测量而得。另外，抗冲击电流特性由将标准波形 8/20 μ S、峰值 5000A 的冲击电流二次施加于同一方向上，测量变阻器电压(V_{1mA})的变化率而得。试样数为每批 10 个。

玻璃名称	组份比(重量%)				T g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	TeO ₂	
A*	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	60.0	15.0	15.0	10.0	400
D	50.0	15.0	15.0	20.0	405
E	40.0	15.0	15.0	30.0	420
F*	40.0	10.0	15.0	35.0	425
G*	30.0	30.0	30.0	10.0	580
H	79.9	10.0	10.0	0.1	360
I*	84.9	10.0	5.0	0.1	345
J*	70.0	0	20.0	10.0	470
K	65.0	5.0	20.0	10.0	485
L*	50.0	5.0	35.0	10.0	560
M*	70.0	20.0	0	10.0	460
N*	50.0	35.0	5.0	10.0	545

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 22

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA}/V_{10\mu A}$	V_{50A}/V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA}(\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A*	1.42	1.67	-18.4	-27.5
2	B	1.25	1.53	-16.4	-24.8
3	C	1.06	1.48	-4.2	-7.3
4	D	1.20	1.47	-5.1	-8.9
5	E	1.23	1.47	-7.5	-11.6
6	F*	1.35	1.68	-19.3	-26.9
7	G*	1.37	1.57	-18.4	-27.1
8	H	1.26	1.48	-8.9	-10.2
9	I*	1.29	1.51	-12.8	-21.7
10	J*	1.36	1.49	-10.3	-18.5
11	K	1.22	1.45	-9.7	-18.0
12	L*	1.33	1.46	-22.2	-34.5
13	M*	1.25	1.47	-17.0	-27.8
14	N*	1.22	1.50	-19.6	-1.3

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 21 及表 22,考察一下氧化锌变阻器用电极材料中的、含于硼硅酸铅系玻璃料中的 TeO_2 的含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。如表 22 的试样 No2 所示,在 TeO_2 的含量为 0.1%(重量)以上的组成系列中,电压比(电压非线性)得到提高,但又如表 22 的 6 号试样所示,在 TeO_2 的含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,限制电压比特性、抗冲击电流特性皆恶化。

因此,在氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃中,其为至少含有 0.1—30.0%(重量)的 TeO_2 的组成系列是一必要条件。

另一方面,由于抗冲击电流特性除了 TeO_2 之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 的含量的影响,因此有必要考虑这些材料的组成。这样,根据表 21 及表 22 考察一下氧化锌变阻器用电极材料含有的硼硅酸铅系玻璃的成分对限制电压比特性、抗冲击电流特性的影响。如表 21 的玻璃 G 的 PbO 含量小于 40.0%(重量)的组成系列的玻璃,其转化温度(T_g)高,玻璃流动性过小,焊锡润湿性变坏。另外,如 21 的玻璃 I 的 PbO 含量大于 80.0%(重量)的组成系列的玻璃,其转化温度 T_g 低,玻璃流动性过大,因而,电极粘接强度也降低,可靠性差。如表 22 的 10 号试样所示的 B_2O_3 的含量小于 5.0%(重量)的组成系列中,电压比(电压非线性)差。还有,如表 22 的 14 号试样所示的,在 B_2O_3 含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性很差。如表 22 的 13 号试样所示的,在 SiO_2 的含量低于 5.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性也很差。又,如表 22 的 12 号试样所示的,在 SiO_2 的含量大于 30.0%(重量)的组成系列中,抗冲击电流特性恶化。

由以上的结果可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分之组成以 PbO 40.0—80.0%(重量)、 B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量)、 TeO_2 0.1—30.0%(重量)的范围为最合适。

实施例 12

下面，就本发明的第 12 个实施例作一详细说明。

根据表 23 的组份比定量称取 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 TeO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 ，用与上述实施例同样的方法制作玻璃，其特征示于表 23。

其次，用该玻璃与上述实施例同样，制作氧化锌变阻器用电极材料，并涂敷于上述实施例中所用的变阻器元件 1 上形成电极 2，用同样方法评价。其结果示于表 24。

表 23

玻璃名称	组份比(重量%)								T _g (°C)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	TeO ₂	Al ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	
C	60.0	15.0	15.0	10.0	0	0	0	0	400
O	59.9999	15.0	15.0	10.0	0.0001	0	0	0	400
P	59.9	15.0	15.0	10.0	0.1	0	0	0	395
Q	59.9	15.0	15.0	10.0	0.05	0.05	0	0	395
R	59.9	15.0	15.0	10.0	0	0.1	0	0	390
S	59.9	15.0	15.0	10.0	0	0	0.1	0	400
T	59.9	15.0	15.0	10.0	0	0	0	0.1	395
U*	58.5	15.0	15.0	10.0	1.5	0	0	0	400
V*	58.5	15.0	15.0	10.0	0.05	0.05	0.05	0	395

* 为对照研究例,不在本发明请求保护范围内。

表 24

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
3	C	1.06	1.48	-4.2	-7.3
15	O	1.06	1.40	-4.0	-7.5
16	P	1.07	1.34	-4.5	-8.2
17	Q	1.07	1.35	-5.3	-8.7
18	R	1.10	1.33	-6.8	-10.0
19	S	1.08	1.36	-5.9	-11.8
20	T	1.09	1.35	-3.7	-7.1
21	U*	1.37	1.38	-16.3	-24.9
22	V*	1.41	1.37	-17.2	-30.3

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

首先,从表 23 及表 24 考察一下氧化锌变阻器用电极材料中的、含于硼硅酸铅系玻璃料中的 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 的含量对电压比(电压非线性)、限制电压比特性及抗冲击电流特性的影响。

如表 24 的 15—20 号试样所示,在含至少一种选自 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 的元素为 $1.0 \times 10^{-4}\%$ (重量)以上的组成系列中,其限制电压比特性提高,但又如表 24 的 21、22 号试样所示地,在上述元素的添加总量大于 1.0% (重量)的组成系列中,电压比(电压非线性)及抗冲击电流特性恶化。

因此,在氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃中,其为含有至少一种选自 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 的元素 1.0×10^{-4} — 1.0% (重量)的组成系列是一必要条件。

另一方面,抗冲击电流量特性除了 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 的含量之外,尚受 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 TeO_2 的含量的影响,根据与上述实施例同样的理由可以明白,氧化锌变阻器用电极材料的玻璃成分的组成以 PbO 40.0—80.0%(重量)、 B_2O_3 5.0—30.0%(重量)、 SiO_2 5.0—30.0%(重量)、 TeO_2 0.1—30.0%(重量),且含有至少一种选自 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 的元素 1.0×10^{-4} — 1.0% (重量)的组成范围组成为最合适。

又如表 24 的 17 号试样所示,复合使用 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 等的氧化物也可得到同样的效果。

再者,可以确知,在本实施例中作为硼硅酸铅系玻璃原料的氧化铅、氧化硼、氧化硅、氧化碲、氧化铋,分别使用了 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 TeO_2 、 In_2O_3 的形式,但用其它形式的氧化物也可获得同样的特性。另外,在本实施例中,是以氧化锌变阻器用电极材料中的硼硅酸铅系玻璃的含量为 5.0% (重量)的情况作了说明,但其含量在 1.0 — 30.0% (重量)范围内的话,本发明的效果也不变。本发明进一步使用由 ZnO 、 Bi_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 NiO 、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 组成

的系列的氧化锌变阻器作为评价用的烧结体(变阻器元件 1),但,含 Pr_6O_{11} 、 CaO 、 BaO 、 MgO 、 K_2O 、 SiO_2 等的氧化锌变阻器也适用作本发明的氧化锌变阻器用电极材料,其效果也不变。其次,就将含有镧系元素氧化物的硼硅酸铅系玻璃与上述实施例同样玻璃化,并与上述实施例同样将此玻璃料混合于 Ag 浆料中,涂敷于经烧结的变阻器元件 1 上形成电极 2 情况作一说明。

此时的硼硅酸铅系玻璃含镧系元素氧化物(0.1—30.0%(重量))及氧化硼(5.0—30.0%(重量)),氧化硅(5.0—30.0%(重量)),氧化铅(40.0—80.0%(重量))。

表 25、26 所示为使用了氧化镧(La_2O_3)的例子,其含量如在 0.1%(重量)以上时,则电压比(电压非线性)良好。其含量如大于 30.0%(重量)则转化温度 T_g 变高,难以扩散入变阻器元件 1 中,抗冲击电流特性恶化。

当氧化硼含量小于 5.0%(重量)时,电压比(电压非线性)恶化,而大于 30.0%(重量)则抗冲击电流特性恶化。

另外,氧化硅含量小于 5.0%(重量)时,抗冲击电流特性恶化,而大于 30.0%(重量)时,则电压比(电压非线性)、抗冲击电流特性皆恶化。

表 25

玻璃 名称	组份比(重量%)				T _g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	La ₂ O ₃	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	67.5	15.0	15.0	2.5	415
D	65.0	15.0	15.0	5.0	420
E	55.0	15.0	20.0	10.0	460
F	40.0	10.0	20.0	30.0	518
G *	32.5	15.0	20.0	32.5	545
H *	72.0	3.0	20.0	5.0	415
I	70.0	5.0	20.0	5.0	420
J	57.5	30.0	10.0	2.5	440
K *	52.5	35.0	10.0	2.5	453
L *	69.5	25.0	3.0	2.5	420
M	72.5	20.0	5.0	2.5	422
N	52.5	15.0	30.0	2.5	460
O *	50.0	15.0	32.5	2.5	465

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 26

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	制限電圧比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.20	1.57	-18.0	-25.1
3	C	1.08	1.47	-5.1	-10.6
4	D	1.06	1.47	-7.3	-12.4
5	E	1.07	1.46	-8.9	-17.9
6	F	1.10	1.50	-10.4	-22.5
7	G *	1.27	1.55	-18.9	-36.2
8	H *	1.33	1.50	-15.5	-18.6
9	I	1.15	1.52	-11.2	-19.7
10	J	1.10	1.50	-10.9	-23.6
11	K *	1.11	1.53	-21.4	-32.8
12	L *	1.15	1.50	-19.8	-38.3
13	M	1.17	1.51	-10.7	-23.7
14	N	1.22	1.50	-16.6	-24.0
15	O *	1.25	1.50	-24.8	-41.6

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

下面，分别地，表 27、表 28 显示了为用氧化铈取代氧化镧的例子玻璃料特性；表 29、表 30 显示了使用了氧化镨、表 31、表 32 显示了使用了氧化钕、表 33、表 34 显示了使用了氧化钐、表 35、表 36 显示了使用了氧化铕、表 37、表 38 显示了使用了氧化钇、表 39、表 40 显示了使用了氧化铈、表 41、表 42 显示了使用了氧化镧、表 43、表 44 显示了使用了氧化钪、表 45、表 46 显示了使用了氧化铪、表 47、表 48 显示了使用了氧化铌、表 49、表 50 显示了使用了氧化钽、表 51、表 52 显示了使用了氧化镨取代氧化镧的例子玻璃料的特性。

不管哪一个，含镧系氧化物 0.1%(重量)以上时，电压比(电压非线性)良好。而镧系氧化物含量大于 30.0%(重量)，则抗冲击电流特性恶化。

表 27

玻璃 名 称	组份比(重量)%				T _g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	CeO ₂	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	67.5	15.0	15.0	2.5	415
D	65.0	15.0	15.0	5.0	420
E	55.0	15.0	20.0	10.0	465
F	40.0	10.0	20.0	30.0	515
G *	32.5	15.0	20.0	32.5	540
H *	72.0	3.0	20.0	5.0	412
I	70.0	5.0	20.0	5.0	417
J	57.5	30.0	10.0	2.5	435
K *	52.5	35.0	10.0	2.5	455
L *	69.5	25.0	3.0	2.5	420
M	72.5	20.0	5.0	2.5	425
N	52.5	15.0	30.0	2.5	460
O *	50.0	15.0	32.5	2.5	467

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 28

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				電流と同方向	電流と逆方向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.21	1.56	-17.9	-24.8
3	C	1.08	1.46	-4.8	-9.2
4	D	1.05	1.47	-6.9	-11.0
5	E	1.08	1.47	-8.8	-17.4
6	F	1.11	1.49	-9.7	-21.7
7	G *	1.27	1.53	-20.3	-36.0
8	H *	1.32	1.50	-14.8	-20.7
9	I	1.14	1.52	-11.3	-18.5
10	J	1.11	1.50	-10.4	-21.1
11	K *	1.10	1.51	-19.7	-32.6
12	L *	1.16	1.50	-19.3	-36.3
13	M	1.17	1.50	-10.9	-20.8
14	N	1.23	1.51	-15.1	-21.3
15	O *	1.25	1.49	-25.1	-42.1

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 29

玻璃 名称	组份比(重量%)				T _g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Pr ₆ O ₁₁	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	67.5	15.0	15.0	2.5	417
D	65.0	15.0	15.0	5.0	422
E	55.0	15.0	20.0	10.0	460
F	40.0	10.0	20.0	30.0	515
G *	32.5	15.0	20.0	32.5	547
H *	72.0	3.0	20.0	5.0	420
I	70.0	5.0	20.0	5.0	418
J	57.5	30.0	10.0	2.5	440
K *	52.5	35.0	10.0	2.5	445
L *	69.5	25.0	3.0	2.5	425
M	72.5	20.0	5.0	2.5	427
N	52.5	15.0	30.0	2.5	460
O *	50.0	15.0	32.5	2.5	465

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 30

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.22	1.59	-18.0	-26.2
3	C	1.09	1.47	-5.6	-10.8
4	D	1.07	1.46	-7.8	-12.7
5	E	1.10	1.46	-9.5	-18.5
6	F	1.12	1.48	-11.2	-21.9
7	G *	1.26	1.51	-20.4	-37.0
8	H *	1.35	1.49	-16.8	-19.2
9	I	1.16	1.50	-11.3	-20.2
10	J	1.12	1.50	-11.0	-24.8
11	K *	1.11	1.52	-21.1	-33.1
12	L *	1.15	1.51	-19.6	-40.3
13	M	1.16	1.50	-11.0	-24.9
14	N	1.23	1.50	-16.2	-22.6
15	O *	1.28	1.51	-25.3	-42.8

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

表 31

玻璃 名称	组份比(重量%)				T _g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Nd ₂ O ₃	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	406
C	67.5	15.0	15.0	2.5	417
D	65.0	15.0	15.0	5.0	420
E	55.0	15.0	20.0	10.0	470
F	40.0	10.0	20.0	30.0	520
G *	32.5	15.0	20.0	32.5	550
H *	72.0	3.0	20.0	5.0	420
I	70.0	5.0	20.0	5.0	415
J	57.5	30.0	10.0	2.5	440
K *	52.5	35.0	10.0	2.5	457
L *	69.5	25.0	3.0	2.5	423
M	72.5	20.0	5.0	2.5	430
N	52.5	15.0	30.0	2.5	465
O *	50.0	15.0	32.5	2.5	470

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 32

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.19	1.55	-18.1	-26.4
3	C	1.08	1.46	-6.3	-11.2
4	D	1.06	1.47	-8.0	-12.9
5	E	1.06	1.46	-10.7	-17.1
6	F	1.08	1.50	-12.4	-21.6
7	G *	1.29	1.53	-20.3	-37.3
8	H *	1.31	1.50	-16.3	-19.2
9	I	1.16	1.51	-11.4	-19.4
10	J	1.10	1.50	-11.8	-23.0
11	K *	1.12	1.53	-20.4	-33.7
12	L *	1.14	1.49	-19.8	-38.5
13	M	1.17	1.50	-11.2	-22.9
14	N	1.23	1.50	-15.3	-23.8
15	O *	1.26	1.50	-25.0	-42.4

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 33

玻璃 名称	组份比(重量%)				T _g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Sm ₂ O ₃	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	67.5	15.0	15.0	2.5	415
D	65.0	15.0	15.0	5.0	422
E	55.0	15.0	20.0	10.0	465
F	40.0	10.0	20.0	30.0	525
G *	32.5	15.0	20.0	32.5	553
H *	72.0	3.0	20.0	5.0	413
I	70.0	5.0	20.0	5.0	415
J	57.5	30.0	10.0	2.5	442
K *	52.5	35.0	10.0	2.5	458
L *	69.5	25.0	3.0	2.5	425
M	72.5	20.0	5.0	2.5	430
N	52.5	15.0	30.0	2.5	460
O *	50.0	15.0	32.5	2.5	465

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 34

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.20	1.56	-17.9	-26.1
3	C	1.07	1.47	-5.9	-11.3
4	D	1.05	1.48	-9.4	-13.1
5	E	1.07	1.47	-9.8	-17.8
6	F	1.09	1.50	-12.6	-22.0
7	G *	1.28	1.54	-21.0	-38.5
8	H *	1.33	1.50	-17.5	-19.9
9	I	1.15	1.52	-10.6	-20.8
10	J	1.09	1.50	-11.9	-25.2
11	K *	1.13	1.53	-22.2	-32.3
12	L *	1.15	1.50	-20.2	-41.8
13	M	1.15	1.50	-11.1	-23.9
14	N	1.22	1.51	-16.4	-21.8
15	O *	1.25	1.49	-25.6	-42.6

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

表 35

玻璃 名 称	组份比(重量%)				T g (°C)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Eu ₂ O ₃	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	407
C	55.0	15.0	20.0	10.0	470
D	40.0	10.0	20.0	30.0	523
E *	32.5	15.0	20.0	32.5	550

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 36

试样 No.	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A*	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.21	1.57	-18.0	-26.5
3	C	1.08	1.47	-9.7	-18.2
4	D	1.10	1.49	-11.9	-21.8
5	E*	1.30	1.52	-20.3	-39.7

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 37

玻璃 名称	组份比(重量)%				T g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Gd ₂ O ₃	
A*	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	55.0	15.0	20.0	10.0	475
D	40.0	10.0	20.0	30.0	525
E*	32.5	15.0	20.0	32.5	553

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

表 38

试样 No	玻 璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.22	1.56	-17.9	-26.1
3	C	1.08	1.47	-9.3	-18.7
4	D	1.10	1.48	-12.2	-22.0
5	E *	1.30	1.51	-20.8	-39.5

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 39

玻 璃 名 称	组 份 比 (重 量 %)				T g ($^{\circ}\text{C}$)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Tb ₄ O ₇	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	55.0	15.0	20.0	10.0	475
D	40.0	10.0	20.0	30.0	520
E *	32.5	15.0	20.0	32.5	550

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 40

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA}/V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A}/V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.20	1.55	-18.1	-26.3
3	C	1.09	1.48	-9.9	-19.1
4	D	1.09	1.49	-12.0	-22.6
5	E *	1.31	1.50	-21.1	-40.4

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 41

玻璃名称	组份比(重量%)				T g (°C)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Dy ₂ O ₃	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	55.0	15.0	20.0	10.0	472
D	40.0	10.0	20.0	30.0	528
E *	32.5	15.0	20.0	32.5	555

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

表 42

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.22	1.57	-17.8	-26.1
3	C	1.09	1.48	-9.2	-19.3
4	D	1.10	1.49	-11.8	-22.5
5	E *	1.31	1.50	-20.7	-39.6

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

表 43

玻璃名称	组份比(重量)%				T g (°C)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O ₃	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	407
C	55.0	15.0	20.0	10.0	475
D	40.0	10.0	20.0	30.0	532
E *	32.5	10.0	25.0	32.5	560

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

表 4₄

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.22	1.57	-18.1	-25.4
3	C	1.09	1.47	-10.3	-19.7
4	D	1.10	1.48	-11.7	-22.9
5	E *	1.31	1.51	-19.2	-39.8

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 45

玻璃 名称	组份比(重量%)				T g (°C)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Er ₂ O ₃	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	408
C	55.0	15.0	20.0	10.0	477
D	40.0	10.0	20.0	30.0	530
E *	32.5	10.0	25.0	32.5	558

* 为对照研究例,不在本发明请求保护范围内。

表 46

试样 No	玻 璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.24	1.56	-18.0	-25.7
3	C	1.10	1.50	-11.2	-19.3
4	D	1.15	1.50	-11.8	-22.4
5	E *	1.35	1.52	-21.6	-40.6

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

表 47

玻璃名称	组份比(重量%)				T g (°C)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	55.0	15.0	20.0	10.0	475
D	40.0	10.0	20.0	30.0	535
E *	32.5	10.0	25.0	32.5	565

* 为对照研究例,不在本发明请求保护范围内。

表 48

试样 No	玻 璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.25	1.55	-18.0	-26.4
3	C	1.10	1.49	-9.3	-20.2
4	D	1.13	1.48	-12.8	-23.5
5	E *	1.33	1.51	-21.5	-41.1

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 49

玻璃 名称	组份比(重量)%				T g (℃)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Yb ₂ O ₃	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	405
C	55.0	15.0	20.0	10.0	475
D	40.0	10.0	20.0	30.0	530
E *	32.5	10.0	25.0	32.5	558

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 50

试样 No.	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.24	1.56	-18.2	-27.1
3	C	1.11	1.50	-10.4	-19.8
4	D	1.12	1.48	-13.0	-24.1
5	E *	1.36	1.53	-21.6	-42.5

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 51

玻璃 名 称	组份比(重量%)				T g (°C)
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Lu ₂ O ₃	
A *	70.0	15.0	15.0	0	405
B	69.9	15.0	15.0	0.1	407
C	55.0	15.0	20.0	10.0	480
D	40.0	10.0	20.0	30.0	540
E *	32.5	10.0	25.0	32.5	565

* 为对照研究例，不在本发明请求保护范围内。

表 5 2

试样 No	玻璃 名	$V_{1mA} / V_{10\mu A}$	限制电压比 V_{50A} / V_{1mA}	抗冲击电流特性 $\Delta V_{1mA} (\%)$	
				与电流同向	与电流逆向
1	A *	1.33	1.57	-18.4	-27.5
2	B	1.25	1.55	-18.2	-26.8
3	C	1.12	1.51	-10.3	-15.9
4	D	1.14	1.50	-13.7	-23.8
5	E *	1.36	1.51	-21.0	-43.5

* 为对照研究例, 不在本发明请求保护范围内。

在上述实施例中显示了,在将混合于 Ag 浆料中的硼硅酸铅系玻璃涂敷于变阻器元件 1 上形成电极 2,并焙烧电极 2 时,将构成前述硼硅酸铅系玻璃料的元素扩散于变阻器元件 1 中。然而,本发明并不限于此,在形成电极 2 之前,将含有硼硅酸铅系玻璃料的浆料涂敷于烧成后的变阻器元件 1 的表面,并在此状态下加热,使构成前述硼硅酸铅系玻璃料的元素浸入变阻器元件 1 中,其后,用不含硼硅酸铅系玻璃料的 Ag 浆料形成电极 2,也可得到有关电压比(电压非线性)的同样效果。

另外,用于形成电极2的电极材料不限于Ag浆料,用Pd等其它金属浆料形成电极也良好

如上所述，本发明系将一种硼硅酸铅系列玻璃从已烧制的变阻器元件的表面扩散至该变阻器元件内部而成。这种硼硅酸铅系玻璃至少包含一选自氧化钴、氧化镁，氧化钇，氧化铈，氧化锰，氧化碲，氧化镧，氧化铈，氧化锆，氧化钕，氧化钐，氧化钒，氧化钨，氧化铪，氧化铌，氧化钛，氧化锆的金属氧化物。

如此，电压非线性得到改善，可达到在于各种电子机器漏泄电流少的使用场合的节能化和效率化。

说明书附图

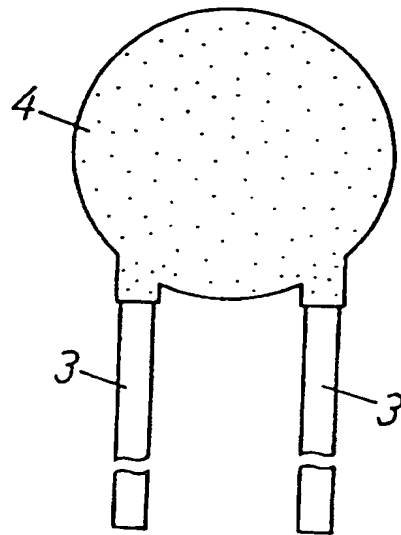


图 1

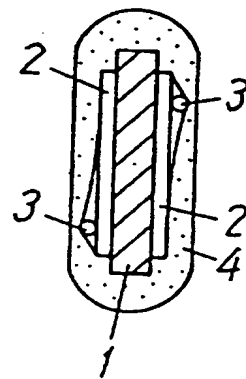


图 2

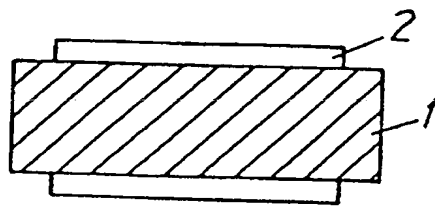


图 3